

PCT/JP2004/008505

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

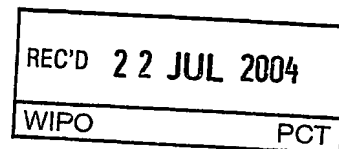
01.7.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-173447
[ST. 10/C]: [JP2003-173447]



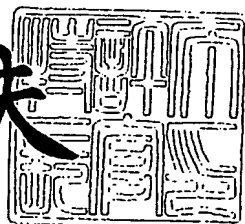
出 願 人
Applicant(s): 旭化成株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3052271

【書類名】 特許願

【整理番号】 X1030800

【提出日】 平成15年 6月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02B 1/11
C07F 7/02

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 大橋 寿彦

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 井岡 崇明

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 蛭田 史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反射防止層中にシリカ粒子を 30 重量%以上含み、表面粗さ (R a) が 2 nm 以下であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 2】 X 線光電子分光法 (X P S) で測定した反射防止膜の表面ケイ素原子含有量が 10 a t o m % 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

【請求項 3】 シリカ粒子の形状が非球状であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の反射防止膜。

【請求項 4】 反射防止層中に 3 ~ 50 体積%の空隙を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜。

【請求項 5】 プラスチック基材上に、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜を含む単層または複数層の製膜処理がなされていることを特徴とする光学部材。

【請求項 6】 可視光領域における最低反射率が 2 % 以下であることを特徴とする請求項 5 記載の光学部材。

【請求項 7】 鉛筆硬度が H 以上であることを特徴とする請求項 5 記載の光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止膜および反射防止膜を備えた光学部材に関する。

【0002】

【従来の技術】

光学部品、眼鏡、ディスプレイ装置などを被覆して用いる反射防止膜は、単層または複数層からなるものが知られているが、単層および 2 層からなるものは残存反射率が大きいため、屈折率の異なる 3 層を重ねたものが好ましいと考えられてきた。しかし、3 層を積層させるのは、公知の真空蒸着法、ディップコーテ

イング法などいずれの方法も、単層に比べて工程が煩雑であるとともに生産性が低いという欠点があった。

【0003】

その後、単層であっても、後述の条件を満足すれば反射率の低減が可能であることが見出され、下記条件を満足する単層膜の開発が検討されてきた。すなわち、基材の屈折率が n_s 、単層膜の屈折率が n の場合の反射率 R が $n_s > n$ のとき、極小値として $(n_s - n)^2 / (n_s + n)^2$ をとることを利用し、この R が、 $n^2 = n_s$ となるように単層膜の屈折率 n を $(n_s)^{1/2}$ に近づけて反射率を低減させるものである。

【0004】

具体的には、光透過性光学基材にガラス ($n_s = 1.52$ 程度)、ポリメチルメタクリレート ($n_s = 1.49$ 程度)、ポリエチレンテレフタレート ($n_s = 1.54$ 程度)、トリアセチルセルロース ($n_s = 1.49$ 程度) のような基材の屈折率 n_s が $1.49 \sim 1.54$ のものを用いると、単層膜に要求される目標屈折率 n は $1.22 \sim 1.24$ となる。したがって、単層膜で屈折率が $1.22 \sim 1.24$ に限りなく近い低屈折率のものが達成されれば、単層膜でも十分な反射防止膜となりうることを利用したものである。

【0005】

現在、反射防止膜を有する光学部材として一般に市販されているものは、その可視光域における最低反射率が 2% 前後のものであり、最低反射率が 1% 以下のものは非常に少ない。このため、簡便に製造することができ、最低反射率が 1% 以下であり、かつ、高い機械強度を有する反射防止膜の提供が求められている。

ところで、反射防止膜の表面硬度を高めたり、微小な表面の凹凸によるアンチグレア性能を発現させる目的で反射防止膜にシリカ粒子を含有させる試みがなされている。しかし、シリカ粒子を含有する反射防止膜の表面には実質的に表面に凹凸が形成されている。このため、アンチグレア性能による防眩効果や表面硬度のさらなる上昇を目的としてシリカ粒子の含有量を高めると、表面の凹凸がますます激しくなり、表面の摩擦抵抗が大きくなったり、表面に存在するシリカ粒子の脱落などが起こり易くなるため、耐擦傷性はかえって低下する。

【0006】

特許文献1および2には、シリカ微粒子を含有し、表面に凹凸を有する反射防止膜が開示されている。これらの文献には、耐擦傷性評価の結果はいずれも良好であるように記載されているが、評価方法が事務用消しゴムによる摺動であり、実用性能を十分に評価しているとは言いがたい点がある。

特許文献3には、シリカ微粒子からなり表面に凹凸を有する反射防止膜が開示されているが、その機械的特性についての記載は何らされていない。

【0007】

特許文献4および5には、シリカ微粒子からなり、表面粗度(Ra)が5nmを越える反射防止膜が開示されている。これらの文献には、乾布による耐擦傷性評価の結果、水接触角が107度から100度へ変化したことが記載されているが、この結果をもって十分な実用性能を有するとは言いがたい点がある。

特許文献6～10には、シリカ微粒子からなる反射防止膜が開示されている。しかし、これらに記載されている技術は、光学性能の向上を目的としてシリカ粒子を用いているのであって、実際に屈折率や反射率の低い反射防止膜が得られているものの、耐擦傷性は未だ不十分なものである。

【0008】

【特許文献1】

特開平3-150501号公報

【特許文献2】

特開平5-163464号公報

【特許文献3】

特開平5-163464号公報

【特許文献4】

特開平11-292568号公報

【特許文献5】

特開2000-256040号公報

【特許文献6】

特開平4-340902号公報

【特許文献 7】

特開平 7-48117 号公報

【特許文献 8】

特開平 8-196534 号公報

【特許文献 9】

特開 2001-188104 号公報

【特許文献 10】

特開 2001-163906 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記の問題点を解決し、優れた反射防止効果を有すると共に、耐擦傷性にも優れた反射防止膜およびこの反射防止膜を用いた光学部材を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、一定量以上のシリカ粒子を含有し、かつ、特定範囲の表面粗を有する反射防止層を含む反射防止膜が上記の目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

- (1) 反射防止層中にシリカ粒子を 30 重量%以上含み、表面粗さ (Ra) が 2 nm 以下であることを特徴とする反射防止膜。
- (2) X線光電子分光法 (XPS) で測定した反射防止膜の表面ケイ素原子含有量が 10 atom% 以上であることを特徴とする (1) に記載の反射防止膜。

【0011】

- (3) シリカ粒子の形状が非球状であることを特徴とする (1) または (2) に記載の反射防止膜。
- (4) 反射防止層中に 3 ~ 50 体積%の空隙を有する (1) ~ (3) のいずれか 1 つに記載の反射防止膜。

(5) プラスチック基材上に、(1)～(4)のいずれか1つに記載の反射防止膜を含む単層または複数層の製膜処理がなされていることを特徴とする光学部材。

(6) 可視光領域における最低反射率が2%以下であることを特徴とする(5)に記載の光学部材。

(7) 鉛筆硬度がH以上であることを特徴とする(5)に記載の光学部材。

【0012】

本発明について、以下に詳細に説明する。

本明細書中において「反射防止層」は、反射防止効果を発現するために設けられた1層を指す。反射防止層の厚みは、通常、50～1000nm、好ましくは50～500nm、より好ましくは60～200nmである。厚みが薄すぎたり、厚すぎると反射防止効果が低下する。

「反射防止膜」は、前記の反射防止層を少なくとも1層含有する単層または積層体を指す。反射防止膜において、反射防止層は、反射防止膜の最表面に設けられていてもよく、反射防止膜の機能を損なわない程度の被覆層が反射防止層の表面に設けられていてもよい。

【0013】

被覆層は、例えば、フッ素樹脂、湿気硬化型シリコーン樹脂、熱硬化型シリコーン樹脂、2酸化ケイ素、(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリル系UV硬化性樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ノボラック樹脂、シリコーンアクリレート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂など、公知の任意の材料で形成される。被覆層の膜厚は、通常、50nm以下、好ましくは30nm以下、より好ましくは15nm以下、最も好ましくは6nm以下である。被覆層は、例えば、防汚層、表面保護層として機能し、単層または複数層で構成されていてもよい。防汚効果を発現させるために、上記の中でも、フッ素樹脂、湿気硬化型シリコーン樹脂および熱硬化型シリコーン樹脂が好ましい。

【0014】

反射防止層の下に帯電防止層を設けると、反射防止膜に埃が付着するのを防ぐ

ことができるので有効である。帯電防止層としては、透明導電性物質、例えば、インジウム、亜鉛、スズ、モリブデン、アンチモン、ガリウムなどの酸化物など、公知のものが用いられる。帯電防止層の厚さは、通常、 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ に設定される。

反射防止層の下または帯電防止層の下にハードコート層を設けると、反射防止膜の鉛筆強度や耐衝撃性を向上させることができるので好ましい。ハードコート層としては、市販のシリコン系ハードコート剤、アクリル系ハードコート剤など、公知のものをを用いることができる。この他、多官能モノマーなどと重合開始剤を含む塗布液を塗布し、多官能モノマーなどを重合させることによっても形成できる。ハードコート層自体が帯電防止性能を有していてもよい。ハードコート層の厚さは、通常、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ に設定される。

【0015】

「光学部材」は、光学基材上に前記反射防止膜が形成された部材を指す。光学基材としては、例えば、ガラス板、金属板、(メタ)アクリル樹脂板、(メタ)アクリル樹脂シート、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネートなどのセルロースアセテート系フィルム、延伸したポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボネン系フィルム、ポリアリレート系フィルムおよびポリスルホン系フィルムなどのプラスチック板、プラスチックシート、プラスチックフィルムなどのほか、メガネレンズ、ゴーグル、コンタクトレンズなどの視力矯正用部材、車の窓、インパネメーター、ナビゲーションシステムなどの自動車部品、窓ガラスなどの住宅・建築部材、ビニルハウスの光透過性フィルムやシートなどの農芸製品、太陽電池、光電池などの電池部材、TVブラウン管、プラズマディスプレイパネル、ノートパソコン、電子手帳、タッチパネル、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、車載用テレビ、液晶ビデオ、プロジェクションテレビ、光ファイバー、光ディスクなどの電子情報機器部品、照明グローブ、蛍光灯、鏡、時計などの家庭用品、ショーケース、額、半導体リソグラフィ、コピー機器などの業務用部材、液晶ゲーム機器、パチンコ台ガラス、ゲーム機など、映り込みの防止および／または光透

過性の向上が必要とされている光透過性光学基材が挙げられる。

【0016】

本発明によると、反射防止層中にシリカ粒子が30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上含まれている。シリカ粒子の含有量が30重量%以上であることにより、硬度が十分に高い反射防止膜が得られるとともに、シリカ粒子どうしの間の微小な空隙により、屈折率の低い反射防止層を得ることができる。シリカ粒子の含有量が30重量%未満の場合、耐擦傷性などの機械特性が有効に発現しない。反射防止層は、シリカ100重量%で構成されていてもよい。シリカの他に、シリカ粒子のバインダー成分、帯電防止剤、紫外線吸収剤、色素、金属塩、界面活性剤、離型剤など、各種の添加剤が含まれていてもよい。

【0017】

本発明の反射防止膜の表面における、X線光電子分光法(XPS)で測定した表面ケイ素原子含有量は限定されないが、10atom%以上であることが好ましく、より好ましくは15atom%以上である。表面ケイ素原子含有量が10atom%未満の場合、表面硬度が十分でなく、耐擦傷性が低下する場合がある。表面ケイ素原子含有量とは、反射防止層の上に別の層が設けられている場合にも、反射防止膜の表面におけるケイ素原子含有量を指す。反射防止層の上に別の層を設ける場合には、X線光電子分光法(XPS)で測定した反射防止膜表面におけるケイ素原子含有量が10atom%以上となるように十分薄くすることが好ましい。

【0018】

本発明の反射防止膜は、表面ケイ素原子含有量が100%、あるいは100%に近い場合であっても、凹凸の少ない平坦な表面形状を有するため、表面に存在するシリカ粒子の脱落などが起こることはなく、きわめて優れた耐擦傷性を有する。

反射防止膜に用いられるシリカ粒子の形状は限定されず、球状、板状、針状、複数のこれらの形状のものがつながって鎖状または枝分かれした鎖状になったもの、複数のこれらの形状のものがつながってパールネックレス状または枝分かれ

したパールネックレス状になったもの、複数のこれらの形状のものが凝集してブドウの房状になったものなどを用いることができる。

【0019】

本発明において、球状のシリカ粒子とは、シリカ粒子における最も大きな径（長径）と、長径に直交した方向の中で最も小さな径（短径）との比率が1.5未満のものを指し、それ以外のものを非球状のシリカ粒子と呼ぶ。シリカ粒子の形状は、例えば透過電子顕微鏡で観察することによって確認できる。

これらの中でも、球状でないもの、すなわち、板状、針状、鎖状、枝分かれした鎖状、パールネックレス状、枝分かれしたパールネックレス状、ブドウの房状のものを用いると、隣接する粒子間に微小な空隙が生じ、屈折率の低い反射防止膜を得ることができるので好ましい。より好ましくは、鎖状、枝分かれした鎖状、パールネックレス状、枝分かれしたパールネックレス状であり、それらの中でも、特に二次元または三次元的に湾曲した形状を有するものが最も好ましい。上記のシリカ粒子の例としては、例えば、日産化学工業株式会社製の「スノーテックス（登録商標）-OUP」および同社製「スノーテックス（登録商標）-UP」が挙げられる。これらのシリカ粒子は、鎖状であり、かつ、三次元的に湾曲した形状を有する。

【0020】

球状、針状または板状のシリカ粒子を用いる場合、平均粒子径は10nm～200nmの範囲であることが好ましい。平均粒子径とは、窒素吸着法（BET法）により測定された比表面積（ m^2 ）から、平均粒子径＝（2720／比表面積）の式によって与えられた値である。シリカ微粒子の平均粒子径が10nm未満では、反射防止膜の十分な強度を得るのが困難な場合があり、平均粒子径が200nmを越えると、膜の表面粗さ（Ra）が大きくなり、ヘーズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなる場合がある。

【0021】

鎖状、枝分かれした鎖状、パールネックレス状、枝分かれしたパールネックレス状のシリカ粒子を用いる場合、好ましく用いることができるのは、10～30nmの平均粒子径を有するシリカ微粒子が、30～200nmの平均長さを有す

るまで連続したものである。平均粒子径とは、前記と同様に求められた値であり、平均長さとは、動的光散乱法による測定値である。

シリカ粒子の平均粒子径が10 nm未満では、反射防止膜の十分な強度を得るのが困難な場合があり、平均粒子径が30 nmを越えると、膜表面の算術平均粗さ(Ra)が50 nmより大きくなり、ヘーズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなり、視認性が低下する場合がある。平均長さが30 nm未満では、反射防止膜の十分な強度を得るのが困難な場合があり、平均長さが200 nmを越えると、膜表面の算術平均粗さ(Ra)が50 nmより大きくなり、ヘーズが発生しやすくなったり、透視像の解像度が低下しやすくなり、視認性が低下する場合がある。

【0022】

本発明における反射防止層は、上記シリカ微粒子、および必要であれば後述のバインダーや添加物を分散媒に分散した状態で基材に塗布することにより、得ることができる。用いる分散媒は、実質的にシリカ粒子および後述のバインダーや添加物が安定に分散していれば限定されない。

分散媒としては、具体的には、水、炭素数1～6の一価アルコール、炭素数1～6の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類の他、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ(n-プロピル)エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリム、1,4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、

メチル (n-ブチル) ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル、n-ブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどが好適に用いられる。

【0023】

より好ましい溶媒は、炭素数1～6の一価アルコール類、およびエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルカノールエーテル類である。

これらの溶媒は、本発明の目的を損なわない限り混合したり、他の任意の溶媒または添加物を混合してもよい。

上記分散液中におけるシリカ粒子の濃度は、良好な成膜性を与える上からは、好ましくは0.01～10重量%、より好ましくは0.05～5重量%である。濃度が上記範囲を下回ると、所望の厚さをもつ膜を得るのが困難となる。一方、上記範囲を上回ると、塗布液粘度が高くなりすぎて、成膜の作業性が低下する傾向がある。

【0024】

上記分散液を基材に塗布するにあたり、塗布性能および基材との接着力を高めるために、レベリング剤や結合助剤（カップリング剤）を添加することも可能である。

本発明の反射防止膜は、反射防止層の中に、上記の鎖状のシリカ粒子の他にバインダーを含有していてもよい。バインダーは、シリカ粒子と化学的に結合するもの、またはしないものを用いることができる。好ましくは、シリカ粒子と化学的に結合するものである。バインダーは単独でも複数を組み合わせてもよい。好ましいバインダーとしては、以下のものが挙げられる。

【0025】

(1) テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ (n-プロポキシ) シラン、テトラ (i-プロポキシ) シラン、テトラ (n-ブトキシ) シラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエ

トキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、メチルトリー-n-プロポキシシラン、メチルトリー-i s o-プロポキシシラン、メチルトリー-n-ブトキシシラン、メチルトリー-s e c-ブトキシシラン、メチルトリー-t e r t-ブトキシシラン、エチルトリー-n-プロポキシシラン、エチルトリー-i s o-プロポキシシラン、エチルトリー-n-ブトキシシラン、エチルトリー-s e c-ブトキシシラン、エチルトリー-t e r t-ブトキシシラン、n-プロピルトリー-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリー-i s o-プロポキシシラン、n-プロピルトリー-n-ブトキシシラン、n-プロピルトリー-s e c-ブトキシシラン、n-プロピルトリー-t e r t-ブトキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリー-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリー-i s o-プロポキシシラン、i-プロピルトリー-n-ブキシシラン、i-プロピルトリー-s e c-ブトキシシラン、i-プロピルトリー-t e r t-ブトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリー-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリー-i s o-プロポキシシラン、n-ブチルトリー-n-ブトキシシラン、n-ブチルトリー-s e c-ブトキシシラン、n-ブチルトリー-t e r t-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、s e c-ブチルトリメトキシシラン、s e c-ブチル-トリ-n-プロポキシシラン、s e c-ブチル-トリ-i s o-プロポキシシラン、s e c-ブチル-トリ-n-ブトキシシラン、s e c-ブチル-トリ-s e c-ブトキシシラン、s e c-ブチル-トリ-t e r t-ブトキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリー-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリー-i s o-プロポキシシラン、t-ブチルトリー-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリー-s e c-ブトキシシラン、t-ブチルトリー-t e r t-ブトキシシラン、フェニルトリー-n-プロポキシシラン、フェニルトリー-i s o-プロポキシシラン、フェニルトリー-n-ブトキシシラン、フェニルトリー-s e c-ブトキシシラン、フェニルトリ

-tert-ブトキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ(n-プロポキシ)シラン、ジメチルジ(i-プロポキシ)シラン、ジメチルジ(n-ブトキシ)シラン、ジメチルジ(sec-ブトキシ)シラン、ジメチルジ(tert-ブトキシシラン)、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ(n-プロポキシ)シラン、ジエチルジ(i-プロポキシ)シラン、ジエチルジ(n-ブトキシ)シラン、ジエチルジ(sec-ブトキシ)シラン、ジエチルジ(tert-ブトキシシラン)、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ(n-プロポキシ)シラン、ジフェニルジ(i-プロポキシ)シラン、ジフェニルジ(n-ブトキシ)シラン、ジフェニルジ(sec-ブトキシ)シラン、ジフェニルジ(tert-ブトキシシラン)、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジ(n-プロポキシ)シラン、メチルエチルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルエチルジ(n-ブトキシ)シラン、メチルエチルジ(sec-ブトキシ)シラン、メチルエチルジ(tert-ブトキシシラン)、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルプロピジ(n-プロポキシ)シラン、メチルプロピルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルプロピルジ(n-ブトキシ)シラン、メチルプロピルジ(sec-ブトキシ)シラン、メチルプロピルジ(tert-ブトキシシラン)、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジ(n-プロポキシ)シラン、メチルフェニルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルフェニルジ(n-ブトキシ)シラン、メチルフェニルジ(sec-ブトキシ)シラン、メチルフェニルジ(tert-ブトキシシラン)、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジ(n-プロポキシ)シラン、エチルフェニルジ(i-プロポキシ)シラン、エチルフェニルジ(n-ブトキシ)シラン、エチルフェニルジ(sec-ブトキシ)シラン、エチルフェニルジ(tert-ブトキシシラン)、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルビニルジ(n-プロポキシ)シラン、メチルビニルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルビニルジ(n-ブトキ

シ) シラン、メチルビニルジ (s e c-ブトキシ) シラン、メチルビニルジ (t e r t-ブトキシシラン)、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ (n-プロポキシ) シラン、ジビニルジ (i-プロポキシ) シラン、ジビニルジ (n-ブトキシ) シラン、ジビニルジ (s e c-ブトキシ) シラン、ジビニルジ (t e r t-ブトキシシラン)、メトキシシラン、エトキシシラン、メチルメトキシシラン、メチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル (n-プロポキシ) シラン、トリメチル (i-プロポキシ) シラン、トリメチル (n-ブトキシ) シラン、トリメチル (s e c-ブトキシ) シラン、トリメチル (t e r t-ブトキシシラン)、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチル (n-プロポキシ) シラン、トリエチル (i-プロポキシ) シラン、トリエチル (n-ブトキシ) シラン、トリエチル (s e c-ブトキシ) シラン、トリエチル (t e r t-ブトキシシラン)、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリプロピル (n-プロポキシ) シラン、トリプロピル (i-プロポキシ) シラン、トリプロピル (n-ブトキシ) シラン、トリプロピル (s e c-ブトキシ) シラン、トリプロピル (t e r t-ブトキシシラン)、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニル (n-プロポキシ) シラン、トリフェニル (i-プロポキシ) シラン、トリフェニル (n-ブトキシ) シラン、トリフェニル (s e c-ブトキシ) シラン、トリフェニル (t e r t-ブトキシシラン)、メチルジエチルメトキシシラン、メチルジエチルエトキシシラン、メチルジエチル (n-プロポキシ) シラン、メチルジエチル (i-プロポキシ) シラン、メチルジエチル (n-ブトキシ) シラン、メチルジエチル (s e c-ブトキシ) シラン、メチルジエチル (t e r t-ブトキシシラン)、メチルジプロピルメトキシシラン、メチルジプロピルエトキシシラン、メチルジプロピル (n-プロポキシ) シラン、メチルジプロピル (i-プロポキシ) シラン、メチルジプロピル (n-ブトキシ) シラン、メチルジプロピル (s e c-ブトキシ) シラン、メチルジプロピル (t e r t-ブトキシシラン)、メチルジフェニルメトキシシラン、メチルジフェニルエトキシシラン、メチルジフェニル (n-プロポキシ) シラン、メチルジフェ

ニル (i-プロポキシ) シラン、メチルジフェニル (n-ブトキシ) シラン、メチルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、メチルジフェニル (tert-ブトキシシラン)、エチルジメチルメトキシシラン、エチルジメチルエトキシシラン、エチルジメチル (n-プロポキシ) シラン、エチルジメチル (i-プロポキシ) シラン、エチルジメチル (n-ブトキシ) シラン、エチルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジメチル (tert-ブトキシシラン)、エチルジプロピルメトキシシラン、エチルジプロピルエトキシシラン、エチルジプロピル (n-プロポキシ) シラン、エチルジプロピル (i-プロポキシ) シラン、エチルジプロピル (n-ブトキシ) シラン、エチルジプロピル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジプロピル (tert-ブトキシシラン)、エチルジフェニルメトキシシラン、エチルジフェニルエトキシシラン、エチルジフェニル (n-プロポキシ) シラン、エチルジフェニル (i-プロポキシ) シラン、エチルジフェニル (n-ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (tert-ブトキシシラン)、プロピルジメチルメトキシシラン、プロピルジメチルエトキシシラン、プロピルジメチル (n-プロポキシ) シラン、プロピルジメチル (i-プロポキシ) シラン、プロピルジメチル (n-ブトキシ) シラン、プロピルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、プロピルジメチル (tert-ブトキシシラン)、プロピルジエチルメトキシシラン、プロピルジエチルエトキシシラン、プロピルジエチル (n-プロポキシ) シラン、プロピルジエチル (i-プロポキシ) シラン、プロピルジエチル (n-ブトキシ) シラン、プロピルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、プロピルジエチル (tert-ブトキシシラン)、プロピルジフェニルメトキシシラン、プロピルジフェニルエトキシシラン、プロピルジフェニル (n-プロポキシ) シラン、プロピルジフェニル (i-プロポキシ) シラン、プロピルジフェニル (n-ブトキシ) シラン、プロピルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、プロピルジフェニル (tert-ブトキシシラン) フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、フェニルジメチル (n-プロポキシ) シラン、フェニルジメチル (i-プロポキシ) シラン、フェニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (tert-ブトキ

シシラン)、フェニルジエチルメトキシシラン、フェニルジエチルエトキシシラン、フェニルジエチル(n-プロポキシ)シラン、フェニルジエチル(i-プロポキシ)シラン、フェニルジエチル(n-ブトキシ)シラン、フェニルジエチル(sec-ブトキシ)シラン、フェニルジエチル(tert-ブトキシシラン)、フェニルジプロピルメトキシシラン、フェニルジプロピルエトキシシラン、フェニルジプロピル(n-プロポキシ)シラン、フェニルジプロピル(i-プロポキシ)シラン、フェニルジプロピル(n-ブトキシ)シラン、フェニルジプロピル(sec-ブトキシ)シラン、フェニルジプロピル(tert-ブトキシシラン)、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニル(n-プロポキシ)シラン、トリビニル(i-プロポキシ)シラン、トリビニル(n-ブトキシ)シラン、トリビニル(sec-ブトキシ)シラン、トリビニル(tert-ブトキシシラン)、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチル(n-プロポキシ)シラン、ビニルジメチル(i-プロポキシ)シラン、ビニルジメチル(n-ブトキシ)シラン、ビニルジメチル(sec-ブトキシ)シラン、ビニルジメチル(tert-ブトキシシラン)、ビニルジエチルメトキシシラン、ビニルジエチルエトキシシラン、ビニルジエチル(n-プロポキシ)シラン、ビニルジエチル(i-プロポキシ)シラン、ビニルジエチル(n-ブトキシ)シラン、ビニルジエチル(sec-ブトキシ)シラン、ビニルジエチル(tert-ブトキシシラン)、ビニルジプロピルメトキシシラン、ビニルジプロピルエトキシシラン、ビニルジプロピル(n-プロポキシ)シラン、ビニルジプロピル(i-プロポキシ)シラン、ビニルジプロピル(n-ブトキシ)シラン、ビニルジプロピル(sec-ブトキシ)シラン、ビニルジプロピル(tert-ブトキシシラン)、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリフェノキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリフェノキシシリル)エタン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(トリフェノキシシリル)プロパン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエト

キシジシロキサン、ヘキサフェノキシジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-メチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタメトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタエトキシ-3-フェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエトキシ-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリメチルジシロキサン、1, 1, 3-トリメトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 1, 3-トリエトキシ-1, 3, 3-トリフェニルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジメトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ジエトキシ-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラキス(トリクロロ

アセトキシ) シラン、テトラキス (トリフルオロアセトキシ) シラン、トリアセトキシシラン、トリス (トリクロロアセトキシ) シラン、トリス (トリフルオロアセトキシ) シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリス (トリクロロアセトキシ) シラン、メチルトリス (トリフルオロアセトキシ) シラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリス (トリクロロアセトキシ) シラン、フェニルトリス (トリフルオロアセトキシ) シラン、メチルジアセトキシシラン、メチルビス (トリクロロアセトキシ) シラン、メチルビス (トリフルオロアセトキシ) シラン、フェニルジアセトキシシラン、フェニルビス (トリクロロアセトキシ) シラン、フェニルビス (トリフルオロアセトキシ) シラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルビス (トリクロロアセトキシ) シラン、ジメチルビス (トリフルオロアセトキシ) シラン、メチルフェニルジアセトキシシラン、メチルフェニルビス (トリクロロアセトキシ) シラン、メチルフェニルビス (トリフルオロアセトキシ) シラン、ジフェニルジアセトキシシラン、ジフェニルビス (トリクロロアセトキシ) シラン、ジフェニルビス (トリフルオロアセトキシ) シラン、メチルアセトキシシラン、メチル (トリクロロアセトキシ) シラン、メチル (トリフルオロアセトキシ) シラン、フェニルアセトキシシラン、フェニル (トリクロロアセトキシ) シラン、フェニル (トリフルオロアセトキシ) シラン、ジメチルアセトキシシラン、ジメチル (トリクロロアセトキシ) シラン、ジメチル (トリフルオロアセトキシ) シラン、ジフェニルアセトキシシラン、ジフェニル (トリクロロアセトキシ) シラン、ジフェニル (トリフルオロアセトキシ) シラン、トリメチルアセトキシシラン、トリメチル (トリクロロアセトキシ) シラン、トリメチル (トリフルオロアセトキシ) シラン、トリフェニルアセトキシシラン、トリフェニル (トリクロロアセトキシ) シラン、トリフェニル (トリフルオロアセトキシ) シラン、3-アクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリス (トリクロロアセトキシ) シラン、3-アクリロキシプロピルトリス (トリフルオロアセトキシ) シラン、3-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス (トリクロロアセトキシ) シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス (トリフルオロアセトキシ) シラン、3-グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、3-グリシド

キシプロピルトリス（トリクロロアセトキシ）シラン、3-グリシドキシプロピルトリス（トリフルオロアセトキシ）シラン、テトラクロロシラン、テトラブROMOSILAN、テトラフルオロシラン、トリクロロシラン、トリブROMOSILAN、トリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブROMOSILAN、メチルトリフルオロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリブROMOSILAN、フェニルトリフルオロシラン、メチルジクロロシラン、メチルジブROMOSILAN、メチルジフルオロシラン、フェニルジクロロシラン、フェニルジブROMOSILAN、フェニルジフルオロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブROMOSILAN、ジメチルジフルオロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジブROMOSILAN、メチルフェニルジフルオロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジブROMOSILAN、ジフェニルジフルオロシラン、メチルクロロシラン、メチルブROMOSILAN、メチルフルオロシラン、フェニルクロロシラン、フェニルブROMOSILAN、フェニルフルオロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルブROMOSILAN、ジメチルフルオロシラン、ジフェニルクロロシラン、ジフェニルブROMOSILAN、ジフェニルフルオロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルブROMOSILAN、トリメチルフルオロシラン、トリフェニルクロロシラン、トリフェニルブROMOSILAN、トリフェニルフルオロシラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリブROMOSILAN、3-アクリロキシプロピルトリフルオロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリブROMOSILAN、3-メタクリロキシプロピルトリフルオロシラン、3-グリシドキシプロピルトリクロロシラン、3-グリシドキシプロピルトリブROMOSILAN、3-グリシドキシプロピルトリフルオロシランなどの加水分解性シラン類。またはこれらの部分加水分解物、脱水縮合物。

【0026】

(2) ケイ酸、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール、ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、シラノール末端ポリジメチルシロキサン、シラノール末端ポリジフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルラダーシロキサン、シラノール末端

ポリフェニルラダーシロキサン、オクタヒドロキシオクタシルセスキオキサンなどの、シラノール基を含有するケイ素化合物。

【0027】

(3) 水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸カリウム、オルトケイ酸リチウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、メタケイ酸リチウム、オルトケイ酸テトラメチルアンモニウム、オルトケイ酸テトラプロピルアンモニウム、メタケイ酸テトラメチルアンモニウム、メタケイ酸テトラプロピルアンモニウムなどのケイ酸塩を酸やイオン交換樹脂に接触させることにより得られる活性シリカ。

【0028】

(4) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル類、ポリアクリルアミド誘導体、ポリメタクリルアミド誘導体、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(N-アシルエチレンイミン)などのアミド類、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸誘導体、ポリカプロラクトンなどのエステル類、ポリイミド類、ポリウレタン類、ポリ尿素類、ポリカーボネート類などの有機ポリマー。これら有機ポリマーの末端や主鎖中に、重合性官能基を有していてもよい。

【0029】

(5) アルキル(メタ)アクリレート、アルキレンビス(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルなどの重合性モノマー。ここで(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両方を指す。

【0030】

(6) 公知の硬化性樹脂。一例を挙げると、(メタ)アクリル系UV硬化性樹脂

、湿気硬化型シリコン樹脂、熱硬化型シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ノボラック樹脂、シリコンアクリレート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂などが挙げられる。

【0031】

特に、(1)で列挙した加水分解性シラン類や(4)で列挙した有機ポリマーの末端や主鎖中に重合性官能基が含まれている場合には、(5)で列挙した重合性モノマーを併用すると、機械強度の向上に効果的である。重合性モノマーの種類は、反応の形態、速度などに応じて適宜選択される。この場合には、さらに添加物として重合開始剤を添加することが有効である。重合開始剤としては、熱ラジカル発生剤、光ラジカル発生剤、熱酸発生剤、光酸発生剤など公知のものを、上記の重合性官能基や重合性モノマーの反応形態に合わせて選ぶことができる。

【0032】

(1)で表される加水分解性シラン類は、モノマーの状態で用いることもできるが、部分加水分解・脱水縮合させた方が好ましい。部分加水分解・脱水縮合反応は、加水分解性シランを水と反応させることによって行うが、触媒として、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、ギ酸、酢酸などの酸類、アンモニア、トリアルキルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、コリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ類、ジラウリン酸ジブチルスズなどのスズ化合物などを用いてもよい。予め加水分解性シラン類の部分加水分解・脱水縮合を行った後にシリカ粒子と混合してもよいし、シリカ粒子の存在下で加水分解・脱水縮合反応を行ってもよい。

【0033】

バインダーは、前述のシリカ粒子を含む分散液に予め加えてから基材に塗布してもよいし、基材に予めバインダーまたはバインダーを含む溶液を塗布してからシリカ粒子を含む分散液を塗布してもよい。この場合、シリカ粒子を含む分散液を塗布した後に、バインダー成分がシリカ微粒子層の一部または全部に浸透するように、バインダーの粘度やシリカ分散媒の種類を調節したり、塗布後の熱処理温度や時間を設定したり、プレスを行うなどにより、反射防止膜の機械強度が向

上する。あるいは、基材に予めシリカ粒子を含む分散液を塗布した後に、バインダーまたはバインダーを含む溶液を塗布してもよい。この場合も、バインダーを塗布した後に、バインダー成分がシリカ微粒子層の一部または全部に浸透するように、バインダーの粘度や溶媒の種類を調節したり、塗布後の熱処理温度や時間を設定したり、プレスを行うなどを行うのが好ましい。

【0034】

なお、シリカ粒子分散液がバインダーを含んでいる場合であっても、別途バインダーを塗布することが可能である。例えば、加水分解性シラン類を含むシリカ粒子分散液を塗布した後に、(メタ)アクリル系UV硬化性樹脂をさらに塗布することもできる。

本発明における反射防止層は、帯電防止剤、紫外線吸収剤、色素、金属塩、界面活性剤、離型剤など、種々の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で含有させることも可能である。

【0035】

本発明の反射防止膜を製造する方法は限定されず、塗布組成物を用いて光学基材上に塗布する際に、シリカ粒子の形状、含有量、塗布液の濃度、バインダーおよび添加物の種類およびそれらの濃度、塗布方法、塗布条件などを制御することによって、どのような方法によっても製造することができる。

塗布組成物の塗布は、ディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーター、ダイコーターなどの公知の方法を用いて実施することができる。これらのうち、連続塗布が可能なナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレーコーターおよびダイコーターが好ましく用いられる。

【0036】

上記のシリカ粒子を含む分散液およびバインダーを含む溶液を塗布した後は、分散媒を揮発させたり、シリカ粒子間およびバインダー成分を縮合、架橋させる

ために加熱を行うのが有効である。加熱温度と時間は基材の耐熱性によって決定される。例えば、光学基材として、ガラス基板を用いる場合、500℃以上の加熱を行うことができる。光学基材として、プラスチック基板を用いる場合、加熱温度は50℃～200℃、時間は1秒～1時間の間から選ばれ、好ましくは80℃～150℃、10秒間～3分間の範囲である。

【0037】

上記バインダーが放射線硬化性を有する場合は、さらに紫外線、電子線などを公知の方法によって照射する。

前述したように、反射防止膜と光学フィルムの間にハードコート層を設けると、鉛筆強度や耐衝撃性が向上するので好ましい。用いられるハードコートの種類は前述の通りである。

本発明の反射防止膜は、表面粗さ(Ra)の値が2nm以下であり、好ましくは1.5nm以下、より好ましくは1nm以下である。表面粗さ(Ra)の値が2nmを越えると、耐擦傷性が急激に低下する。反射防止膜の表面粗さは、反射防止層が反射防止膜の最表面にある場合は、反射防止層表面の粗さである。反射防止層の上に、防汚層などが被覆されている場合の表面粗さとは、この被覆層表面の粗さをいう。これは、被覆層の膜厚が薄いために、反射防止層の表面の特性が被覆層表面にも反映されることによるものである。

【0038】

以上に述べたように、従来、反射防止膜の反射防止性能および強度を向上させるためにシリカの添加量を増加させると、反射防止膜の耐擦傷性が低下するという、相反する問題を、本発明は、反射防止層中のシリカ含量を30重量%以上とすると共に反射防止膜表面の表面粗さを特定することによって、これらの課題を同時に解決したものである。

本発明の反射防止膜の製造方法は限定されないが、転写箔を経由して反射防止膜を製造すると、表面粗さ(Ra)の値が2nm以下である反射防止膜を容易に得ることができるので好ましい。以下に、転写箔を経由して反射防止膜を製造する方法について具体的に記載する。

【0039】

転写箔とは、支持体の上に反射防止層を含む層構造を設けたものである。この転写箔は、支持体でない側と光学基材とが向かい合うように光学基材上に貼り付け、支持体側を剥離除去することによって光学基材上に反射防止膜を転写するという手順で使用される。

支持体には任意のものが使用でき、例えば、ガラス板、金属板や、(メタ)アクリル樹脂シート、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネートなどのセルロースアセテート系フィルム、延伸したポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボネン系フィルム、ポリアリレート系フィルムおよびポリスルホン系フィルム、セルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリカーボネートフィルム、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムなどのプラスチックを用いることができる。

【0040】

これらの支持体は、なるべく表面が平滑であることが好ましい。表面の平滑性をさらに向上させるために、支持体上に前述のようなハードコート処理を行うのも有効である。

支持体と反射防止層との剥離性を向上させるために、剥離層を設けてもよい。剥離層は限定されず、フッ素樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂など公知のものを用いることができる。

【0041】

これらの支持体上に、前述のシリカ粒子を含有する塗布組成物を塗布し、反射防止層を設ける。さらに、反射防止層の上にさらにハードコート層を形成してもよい。この場合、十分な機械的強度をもつハードコート層を選択することにより、得られる反射防止膜の強度が向上する。その他、帯電防止剤、色素、紫外線吸収剤などを含む層を、本発明の趣旨を損なわない範囲で形成してもよい。

このようにして得られた、反射防止層を有する転写箔から反射防止膜を製造するには、転写箔を光学基材上に転写する。光学基材としては、前述の光透過性光学基材の中から任意のものを用いることができる。

【0042】

転写は、光学基材と、前述の転写箔における支持体でない側の面とを、接着層を介して貼り合わせることにより行われる。接着層の種類は限定されず、公知の接着剤、粘着性シート、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂など、光学基材と転写箔とを接着する機能を有するものであれば、いかなるものでも用いることができる。接着層は、可視光領域で光学的に透明であることが好ましい。接着の方法は限定されず、転写箔側に接着剤を塗布して貼り合わせる方法、光学フィルム側に接着剤を塗布して貼り合わせる方法、転写箔と光学フィルムの両方に接着剤を塗布して貼り合わせる方法、転写箔と光学フィルムとの間に接着性シートを挟んでラミネートする方法などを用いることができる。

【0043】

転写箔と光学フィルムとを貼り合わせた後、支持体と反射防止層との間、離型層を用いた場合には離型層と反射防止層との間を剥離させ、転写箔側の支持体と離型層を取り除くことによって、光学基材上に反射防止層を含む反射防止膜が成膜された構造を有する光学部材を得ることができる。なお、反射防止層の表面近傍に離型層を構成する成分の一部が浸透している場合があるが、反射防止膜の性能にほとんど影響を与えないならばそのままでもよいし、反射防止膜の性能に悪影響を与える恐れがあるならば除去する。

【0044】

このようにして得られた反射防止膜は表面が非常に平滑であり、きわめて高い耐擦傷性を有する。

本発明の反射防止膜は種々の光学基材上に設けることができるが、通常、特に転写箔を経由する方法を用いる場合には、室温～200℃の温度範囲で光学基材上に反射防止膜を作成できる。このため、耐熱性の低いプラスチック上に反射防止膜を設ける際に、本発明は特に有効である。

【0045】

透明光学基材の表面において、可視光領域における反射率は最低でも3%以上あるのが通常である。本発明においては、可視光領域における反射率の最低値が2%以下になるように、反射防止層の厚さ、屈折率、反射防止層の直下にある層

の屈折率などを調節するのが好ましい。反射率の最低値が2%を越えると、反射防止膜を設けたことによる効果を肉眼で判別し難くなる。

反射率が最低となる波長が550nm近傍になるように反射防止層の厚さと屈折率を制御すると、反射防止効果が最も有効に現れる。用途によっては、反射率が最低となる波長を任意に設定することも有効である。例えば、比較的短波長側で反射率が最低となるように設定すれば、反射防止膜は肉眼で赤茶色に見え、逆に比較的長波長側で反射率が最低となるようにすれば、反射防止膜は肉眼で青色に見える。

【0046】

本発明の反射防止膜を用いた光学部材は、鉛筆強度がH以上であることが好ましく、より好ましくは2H以上、最も好ましくは3H以上である。鉛筆強度がH以上ならば、タッチパネルなど、頻繁に人の手やスタイラスによる衝撃を受ける用途にも用いることができ、応用範囲が広がる。鉛筆強度を高めるには、反射防止層に含まれるシリカ粒子やバインダーの種類や量を最適に設定することが有効であり、その他、反射防止層の下部にあるハードコート層や光学基材の種類を選ぶことによっても達成できる。

【0047】

本発明によれば、きわめて高い耐擦傷性を有し、反射率が2%以下、多くの場合1%以下である反射防止膜を達成することが可能となる。本発明の反射防止膜を有する光学部材は、非常に広範な用途に応用することができる。

【0048】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例を用いて更に具体的に説明する。本発明の範囲は実施例の内容に限定されない。

(1) 表面粗さ(Ra)の評価

原子間力顕微鏡(Nanopics1000、セイコー株式会社製)を用い、ダンピングモードにて2 μ m四方の範囲を走査速度65sec/frame、周波数4Hz、Force=10で観測する。画像処理にあたっては、フラット処理を行った後、一次の傾き補正を演算方向Yにて行う。

【0049】

(2) X線光電子分光法 (XPS) 測定

下記の条件で行う。

機器: VG ESCALAB 250

励起源: mono. Al K α 15 kV \times 10 mA

分析面積: 300 μ m \times 600 μ m の楕円

測定方法: Survey Scan

取込領域: 1, 100 ~ 0 eV

Pass Energy: 100 eV

【0050】

(3) 最低反射率の測定

FE-3000 型反射分光計 (大塚電子株式会社製) を用いて、波長 250 ~ 800 nm の範囲での反射スペクトルを測定する。該波長範囲における反射率の最小値を最低反射率と定める。

【0051】

(4) 耐擦傷性試験

直径 1 cm のステンレス柱の片端にスチールウール (ボンスター (登録商標) No. 0000、日本スチールウール株式会社製) を取り付け、200 g の荷重をかけながら反射防止膜上を 10 回往復させる。摩擦痕を目視で観察し、傷がほとんど見られなければ○、基材が露出するほどの傷が多数あれば×、中程度を△の 3 段階評価を行う。

(5) 鉛筆硬度

JIS の K5400 記載に基づき、1 kg 荷重下で行う。

【0052】

【実施例 1】

平均直径が約 12 nm で、平均長さが約 100 nm の鎖状シリカゾル (スノーテックス (登録商標) OUP、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度 15 重量%) 2 g と、エタノール 18 g を室温で混合し、シリカ固形分濃度 1.5 重量% の鎖状シリカゾルのエタノール分散液を得た。次いで、テトラエトキシシラ

ン 0.104 g、1N 硝酸 0.015 g を添加して室温にて 1 晩攪拌し、反射防止層用塗布組成物 A を得た。

【0053】

以下に示す方法で、図 1 に示す積層体 B を作成した。

ハードコート層 (2) 付き PET フィルム (1) 上に離型剤としてフッ素系界面活性剤 (フロラード (商標) FC-4430、住友スリーエム株式会社製) の 1.0% メチルイソブチルケトン溶液をスピンコート法にて 1000 rpm、30 秒間塗布し、120℃ で 2 分間風乾し、離型層 (3) を形成した。

上記の反射防止膜用塗布組成物 A をスピンコート法により、上記の離型層の上に室温にて 1000 rpm、30 秒間塗布して塗布膜を形成し、続いて熱風循環乾燥機にて 120℃、2 分間加熱処理を行い、反射防止層 (4) とした。

【0054】

さらにアンチモン複酸化物微粒子 (セルナックス (登録商標) CX-Z401M、日産化学工業株式会社製) の 2.0% エタノール分散液を上記反射防止層の上にスピンコート法にて 1000 rpm、30 秒間塗布し、120℃ で 2 分間風乾し、帯電防止層 (5) を形成した。

これとは別に、以下の方法で、図 2 に示す積層体 C を作成した。

PET フィルム (6) 上に、UV 硬化性樹脂 (ACH-01、日本化薬 (株) 製) をスピンコート法により室温にて 1000 rpm、30 秒間塗布して塗布膜を形成し、続いて熱風循環乾燥機にて 120℃、1 分間加熱処理を行った。なお、この段階で UV 硬化性樹脂層 (7) は硬化していない。

【0055】

積層体 B と積層体 C とを、帯電防止層 (5) と未硬化の UV 硬化性樹脂層 (7) とが向かい合うように貼り合わせ、ゴムローラーで圧着した後に紫外線を照射して UV 硬化性樹脂層 (7) を硬化させて硬化樹脂層 (8) に変換した。積層体 B 側を剥離し、取り除くことによって、図 3 に示す反射防止膜 D を得た。この反射防止膜 D の物性を表 1 に示す。なお、反射防止膜 D と比較例 1～3 における反射防止膜 E, F, G との間で最低反射率が異なっているが、外観による比較の結果、ほとんど差異は判別できなかった。

【0056】

【比較例1】

実施例1で用いた反射防止層用塗布組成物Aを、ハードコート層付きPETフィルム（実施例1で用いたものと同じ）の上にスピンコート法により室温にて1000rpm、30秒間塗布して塗布膜を形成した。続いて、熱風循環乾燥機にて120℃、2分間加熱処理を行い、反射防止膜Eとした。この反射防止膜Eの物性を表1に示す。

【0057】

【比較例2】

実施例1で用いた反射防止層用塗布組成物Aを、ハードコート層付きPETフィルム（実施例1で用いたものと同じ）の上に、スピンコート法により室温にて1000rpm、30秒間塗布して塗布膜を形成した。続いて、平均直径が約4～6nmの球状シリカゾル（スノーテックス（登録商標）OXS、日産化学工業株式会社製、シリカ固形分濃度20重量%）0.1gとエタノール3.23gとの混合液を、スピンコート法により室温にて1000rpm、30秒間塗布した。さらに活性シリカの0.1%エタノール溶液をスピンコート法により室温にて1000rpm、30秒間塗布し、続いて熱風循環乾燥機にて120℃、2分間加熱処理を行うことによって反射防止膜Fを得た。この反射防止膜Fの物性を表1に示す。

【0058】

【比較例3】

実施例1と全く同様の手順で反射防止膜を作成した。該反射防止フィルムを熱プレス機にて150℃、30kg/cm²の条件でプレスし、反射防止膜Gとした。この反射防止膜Gの物性を表1に示す。

【0059】

【表 1】

	最低反射率 (%)	反射率が最低 となる波長 (nm)	表面粗さRa (nm)	表面ケイ素原子含有量 (atom%)	耐擦傷性	鉛筆強度
実施例1	1.0	600	0.9	16.1	○	3H
比較例1	0.2	450	4.0	28.3	×	2H
比較例2	0.2	550	2.6	—	×	2H
比較例3	0.2	450	4.0	—	×	2H

【0060】

【発明の効果】

本発明により、反射率が低く、かつ、耐擦傷性がきわめて優れた反射防止膜および光学部材を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の反射防止層用塗布組成物を塗布した積層体断面の模式図。

【図 2】

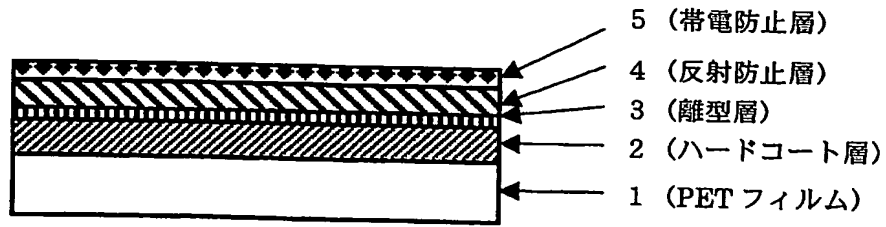
UV硬化性樹脂層を有する積層体断面の模式図。

【図 3】

本発明の反射防止膜断面の模式図。

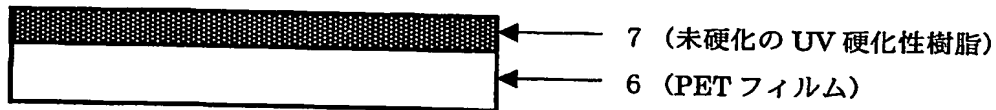
【書類名】 図面

【図 1】



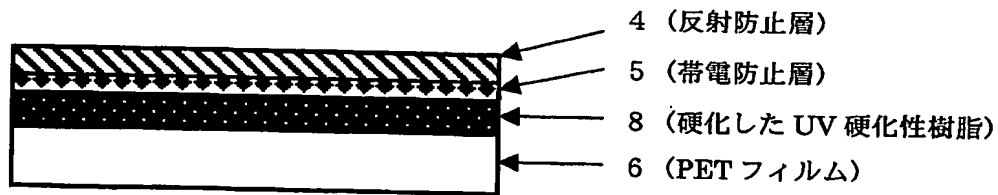
積層体B

【図 2】



積層体C

【図 3】



反射防止膜D

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた反射防止効果を有すると共に、耐擦傷性にも優れた反射防止膜およびこの反射防止膜を用いた光学部材を提供すること。

【解決手段】 反射防止層中にシリカ粒子を 3 0 重量%以上含み、表面粗さ（R_a）が 2 n m 以下であることを特徴とする反射防止膜。

【選択図】 選択図なし。

特願 2 0 0 3 - 1 7 3 4 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 3 3]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 月 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

氏 名

旭化成株式会社